

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/016698 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 5/08**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/001016
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2003 (27.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 34 363.2 27. Juli 2002 (27.07.2002) DE
- (71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Post-
fach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder: **KLAMT, Guido**; Steinbeisstr. 60, 70839
Gerlingen (DE). **HASENKOX, Ulrich**; Leiterweg 53,
71254 Ditzingen (DE). **HRUSCHKA, Martin**; Aternstr.
2, 74232 Abstatt-Happenbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/016698 A1

(54) Title: CORROSION-RESISTANT PAINT FOR METALLIC SURFACES

(54) Bezeichnung: KORROSIONSSCHUTZLACK FÜR METALLISCHE OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: A corrosion-resistant paint for metallic surfaces is disclosed, containing an organometallic film forming agent and an adjunct, whereby the adjunct is an electrically-conducting polymer, such as polyacetylene, polypyrrole, polythiophene, poly-(p-phenylene) or polyaniline. The proportion of the adjunct in the corrosion-resistant paint is preferably less than 1 vol%.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Korrosionsschutzlack für metallische Oberflächen vorgeschlagen, der einen metallorganischen Filmbildner und einen Zusatzstoff enthält, wobei der Zusatzstoff ein elektrisch leitfähiges Polymer wie Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Poly-(pPhenylen) oder Polyanilin ist. Der Anteil des Zusatzes in dem Korrosionsschutzlack beträgt bevorzugt weniger als 1 Vol%.

Korrosionsschutzlack für metallische Oberflächen

Die Erfindung betrifft einen Korrosionsschutzlack für metallische Oberflächen nach der Gattung des Hauptanspruches.

Stand der Technik

Beim Korrosionsschutz von Metallen werden vielfach spezielle Lacksysteme eingesetzt, die in der Regel aus einer Haftgrundierung, einem sogenannten "Primer", und einem Decklack bestehen. Weiter werden in neuerer Zeit vermehrt auch metallorganische Verbindungen, sogenannte Hydridpolymere, für den Korrosionsschutz eingesetzt, da sie häufig eine bessere chemische Anbindung an die Oberfläche des Metalls, eine gleichzeitige Passivierung und einen verbesserten Korrosionsschutz gewährleisten.

In DE 198 13 709 A1 wird ein Verfahren zum Schutz eines metallischen Substrates vor Korrosion beschrieben, wobei unter anderem ein metallorganischer Filmbildner in Form einer metallorganischen Verbindung mit Silizium als metallischer Komponente eingesetzt wird. Weiter wird dort vorgeschlagen, der Korrosionsschutzschicht eine verbesserte Abriebbeständigkeit zu verleihen, in dem dieser nanoskaliger Pulverteilchen, beispielsweise Oxide, Oxidhydrate oder Carbide von Silizium, Aluminium, Bor oder einem Übergangsmetall zugesetzt werden.

In DE 197 37 475 A1 ist eine weitere Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Epoxidgruppen enthaltenden Silanen bekannt, die eine hoch kratzfeste, gut am beschichteten Material haftende Beschichtung ausbilden kann. Als Substratmaterial eignen sich unter anderem Metalle oder metallisierte Oberflächen. Weiter ist dort vorgesehen, dem metallorganischen Filmbildner ein nanoskaliges Material zuzusetzen. Dieses ist ein Oxid, ein Oxidhydrat, ein Nitrid oder ein Carbid von Silizium, Aluminium, Bor oder Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium oder Cer, beispielsweise Titannitrid.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war Bereitstellung eines Korrosionsschutzlackes für metallische Oberflächen, insbesondere für Stähle und Leichtmetalllegierungen, mit einer neuartigen Zusammensetzung als Alternative zu bekannten Korrosionsschutzlacken für Metalle.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Korrosionsschutzlack für metallische Oberflächen, der auf einen metallorganischen Filmbildner basiert, zeigt durch den Zusatz eines elektrisch leitfähigen Polymers eine verbesserte Korrosionsschutzwirkung gegenüber üblichen Korrosionsschutzlacken. Weiter ist bei Verwendung des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzlackes in der Regel eine vorausgehende Grundierung der Metalloberfläche mit Hilfe eines sogenannten „Primers“ nicht erforderlich. Auf diese Weise kann ein Verfahrensschritt beim Aufbringen des Korrosionsschutzlackes eingespart werden, so dass die Kosten für das Aufbringen der Beschichtung deutlich reduziert werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

So ist besonders vorteilhaft, dass als metallorganischer Filmbildner auf handelsübliche organisch-anorganische Hybridpolymere, insbesondere sogenannte Ormocere[®], zurückgegriffen werden kann.

Weiter ist vorteilhaft, dass das elektrisch leitfähige Polymer je nach geplanter Anwendung des Korrosionsschutzlackes aus einer Vielzahl von geeigneten Polymeren ausgewählt werden kann.

Schließlich ist vorteilhaft, dass der Korrosionsschutzlack nur einen vergleichsweise geringen Volumenanteil von weniger als 1 Vol% des elektrisch leitfähigen Polymers enthält. Auf diese Weise wird erreicht, dass der Korrosionsschutzlack als solcher insgesamt elektrisch isolierend bleibt.

Ausführungsbeispiele

Zunächst wird von einem kommerziell erhältlichen Korrosionsschutzlack für metallische Oberfläche ausgegangen, wie er beispielsweise von dem Fraunhofer Institut ISC in Würzburg und den BezeichnungenOrmocer[®] BMA-403 und Ormocer[®] BMH-387 vertrieben wird.

Diese bekannten Korrosionsschutzlacke sind Lacksysteme auf der Basis von metallorganischen Filmbildnern, die zusätzlich auch einen weiteren organischen Filmbildner enthalten können. Insbesondere sind die metallorganischen Filmbildner organisch-anorganische Hybridpolymere bzw. Ormocere[®].

Weiter können diesem Grundstoff für den Korrosionsschutzlack auch ein Entschäumer, ein Verlaufsmittel und ein geeigneter Katalysator zugesetzt sein. Daneben enthält der Korrosionsschutzlack weiter ein Lösungsmittel wie ein Alkohol oder Wasser.

Insgesamt geht die Herstellung des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzlackes somit von kommerziell verfügbaren Korrosionsschutzlacke aus.

Bevorzugt wird von einem Korrosionsschutzlack mit einem metallorganischen Filmbildner ausgegangen, der mehrheitlich auf Silizium als metallischer Komponente basiert, und dem ein organisches Lösungsmittel zugesetzt ist.

Die angestrebte Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung eines solchen Korrosionsschutzlackes für Metalle wird durch die Zugabe mindestens eines elektrisch leitfähigen Polymers wie Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Poly-(p-Phenylen) oder Polyanilin erzielt. Daneben eignet sich als elektrisch leitfähiges Polymer auch das Produkt Baytron[®] S oder Baytron[®] CPP 105 D der Bayer AG. Insbesondere hat sich herausgestellt, dass nur vergleichsweise geringe Mengen dieser leitfähigen Polymere von weniger als 1Vol%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Korrosionsschutzlackes, erforderlich sind.

Durch einen derart geringen Zusatz an leitfähigen Polymeren wird zudem eine generelle elektrische Leitfähigkeit des Korrosionsschutzlackes, insbesondere nach dem Aufbringen auf eine metallische Oberfläche und einem Trocknen bzw. thermischen Verdichten, nicht erreicht.

Im Übrigen kann es für gewisse Anwendungen vorteilhaft sein, wenn dem Korrosionsschutzlack neben dem elektrisch leitfähigen Polymer auch noch andere, elektrisch leitfähige, beispielsweise metallische oder keramische Partikel wie Kupferpartikel, Silberpartikel, Goldpartikel, Platinpartikel, Wolframpartikel oder Titanitridpartikel zugesetzt sind. Auf diese Weise wird insbesondere die Kratzfestigkeit und/oder die elektrische Leitfähigkeit des Korrosionsschutzlackes verbessert.

Bevorzugt wird als elektrisch leitfähiges Polymer das Produkt Baytron[®] S oder Baytron[®] CPP 105 D der Bayer AG, eingesetzt, das als alkoholbasierte Dispersion zur Verfügung steht. Dieses Produkt enthält als elektrisch leitfähige Polymere Polyethylenedioxythiophen und Polystyrensulfonat (PEDOT/PSS).

Der wie vorstehend erläutert hergestellte Korrosionsschutzlack kann mittels herkömmlicher Lackiertechnik, d.h. beispielsweise durch Sprühen oder Tauchen, auf eine metallische Oberfläche aufgetragen und anschließend bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C eingebrannt werden. Eine Grundierung oder eine Haftvermittlerschicht ist nicht erforderlich. Die zu beschichtenden Metallteile sollten vor der Beschichtung lediglich gereinigt und entfettet werden.

Der erläuterte Korrosionsschutzlack eignet sich besonders zum Schutz von Gehäusen, Bauteilen und Komponenten aus Leichtmetall oder Stahl sowohl für großflächige als auch für lokale Beschichtungen. Dabei können neben der Korrosionsschutzwirkung auch weitere Eigenschaften des Korrosionsschutzlackes wie die erwähnte Kratzbeständigkeit und/oder auch eine teilweise erwünschte elektrische Leitfähigkeit bzw. eine elektrische Isolationswirkung durch weitere Lackzusätze eingestellt werden.

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzlack für metallische Oberflächen mit einem metallorganischen Filmbildner und einem Zusatzstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff ein elektrisch leitfähiges Polymer ist.
2. Korrosionsschutzlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der metallorganische Filmbildner ein organisch-anorganisches Hybridpolymer, insbesondere ein Ormocer[®] und/oder ein organisch-anorganisches Hybridpolymer mit Silizium als metallischer Komponente, ist.
3. Korrosionsschutzlack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er weiterhin einen organischen Filmbildner enthält.
4. Korrosionsschutzlack nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Entschäumer und ein Verlaufsmittel enthält.
5. Korrosionsschutzlack nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er ein organisches Lösungsmittel oder Wasser als Lösungsmittel enthält.
6. Korrosionsschutzlack nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als elektrisch leitfähiges Polymer mindestens ein Polymer aus gewählt aus der Gruppe Polyacetylen, Polypyrrol, Polysulfonat, Polythiophen, Poly-(p-Phenylene) oder Polyanilin eingesetzt ist.
7. Korrosionsschutzlack nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Zusatzes in dem Korrosionsschutzlack weniger als 1 Vol% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/01016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 22 721 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 July 1999 (1999-07-01) column 1, line 3 - line 20; example 4 column 1, line 64 -column 2, line 67 ----	1-7
Y	US 5 756 158 A (PILZ MONIKA ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) column 1, line 28 -column 2, line 18 ----	1-7
Y	US 5 648 416 A (MILLER GRANVILLE G ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) column 1, line 12 -column 3, line 65 column 13, line 15 - line 18 column 10, line 25 -column 11, line 24 ----	1-7
Y	US 5 532 025 A (SILVERMAN DAVID C ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02) column 5, line 38 - line 63; example 6 -----	1-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2003

Date of mailing of the international search report

29/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/01016

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19822721	A	01-07-1999	DE 19822721 A1	01-07-1999
			WO 9933579 A2	08-07-1999
			EP 0963415 A2	15-12-1999
			US 2002169270 A1	14-11-2002
			DE 19822722 A1	14-10-1999
			WO 9933434 A2	08-07-1999
			EP 0988020 A2	29-03-2000
			JP 2001513824 T	04-09-2001
			US 2002037298 A1	28-03-2002
US 5756158	A	26-05-1998	DE 19530836 C1	12-09-1996
			EP 0761777 A1	12-03-1997
US 5648416	A	15-07-1997	US 5853621 A	29-12-1998
			AT 181350 T	15-07-1999
			CA 2126330 A1	22-07-1993
			DE 69325363 D1	22-07-1999
			DE 69325363 T2	23-03-2000
			DK 623159 T3	22-11-1999
			EP 0623159 A1	09-11-1994
			ES 2133383 T3	16-09-1999
			WO 9314166 A1	22-07-1993
US 5532025	A	02-07-1996	AT 164097 T	15-04-1998
			AU 689796 B2	09-04-1998
			AU 7550294 A	20-02-1995
			CA 2167846 A1	02-02-1995
			CN 1127482 A	24-07-1996
			DE 69409117 D1	23-04-1998
			DE 69409117 T2	15-10-1998
			DK 712336 T3	19-10-1998
			EP 0712336 A1	22-05-1996
			ES 2114217 T3	16-05-1998
			JP 3233639 B2	26-11-2001
			JP 9500837 T	28-01-1997
			KR 182859 B1	15-04-1999
			WO 9503136 A1	02-02-1995
			US 6015613 A	18-01-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D5/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 22 721 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 20; Beispiel 4 Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 67 ---	1-7
Y	US 5 756 158 A (PILZ MONIKA ET AL) 26. Mai 1998 (1998-05-26) Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 2, Zeile 18 ---	1-7
Y	US 5 648 416 A (MILLER GRANVILLE G ET AL) 15. Juli 1997 (1997-07-15) Spalte 1, Zeile 12 - Spalte 3, Zeile 65 Spalte 13, Zeile 15 - Zeile 18 Spalte 10, Zeile 25 - Spalte 11, Zeile 24 ---	1-7
Y	US 5 532 025 A (SILVERMAN DAVID C ET AL) 2. Juli 1996 (1996-07-02) Spalte 5, Zeile 38 - Zeile 63; Beispiel 6 -----	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marsitzky, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19822721 A	01-07-1999	DE 19822721 A1	01-07-1999
		WO 9933579 A2	08-07-1999
		EP 0963415 A2	15-12-1999
		US 2002169270 A1	14-11-2002
		DE 19822722 A1	14-10-1999
		WO 9933434 A2	08-07-1999
		EP 0988020 A2	29-03-2000
		JP 2001513824 T	04-09-2001
		US 2002037298 A1	28-03-2002
US 5756158 A	26-05-1998	DE 19530836 C1	12-09-1996
		EP 0761777 A1	12-03-1997
US 5648416 A	15-07-1997	US 5853621 A	29-12-1998
		AT 181350 T	15-07-1999
		CA 2126330 A1	22-07-1993
		DE 69325363 D1	22-07-1999
		DE 69325363 T2	23-03-2000
		DK 623159 T3	22-11-1999
		EP 0623159 A1	09-11-1994
		ES 2133383 T3	16-09-1999
		WO 9314166 A1	22-07-1993
US 5532025 A	02-07-1996	AT 164097 T	15-04-1998
		AU 689796 B2	09-04-1998
		AU 7550294 A	20-02-1995
		CA 2167846 A1	02-02-1995
		CN 1127482 A	24-07-1996
		DE 69409117 D1	23-04-1998
		DE 69409117 T2	15-10-1998
		DK 712336 T3	19-10-1998
		EP 0712336 A1	22-05-1996
		ES 2114217 T3	16-05-1998
		JP 3233639 B2	26-11-2001
		JP 9500837 T	28-01-1997
		KR 182859 B1	15-04-1999
		WO 9503136 A1	02-02-1995
		US 6015613 A	18-01-2000